

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

pervenute all'Accademia sino al 16 ottobre 1904.

Matematica — *Sulla distribuzione delle radici della derivata di una funzione razionale intera.* Nota del prof. CARLO ALBERTO DELL'AGNOLA, presentata dal Corrispondente G. RICCI.

Sia $f(x)$ funzione razionale intera di grado n della variabile complessa x e si consideri l'equazione

$$(1) \quad f(x) = y,$$

con y designando una nuova variabile complessa. Questa equazione stabilisce una rappresentazione del piano y sul piano x , tale che, ad una circonferenza del piano y col centro nell'origine, corrisponde nel piano x una curva di Cassini. Indicheremo brevemente con (ϱ) la circonferenza di raggio ϱ del piano y e con C_ϱ la corrispondente cassiniana. Inoltre designeremo con (r, r') la corona circolare del piano y limitata dalle circonferenze (r) ed (r') , $(r < r')$.

Talora diremo brevemente la curva C_ϱ nella corona circolare (r, r') , invece di dire la curva C_ϱ corrispondente ad una generica circonferenza (ϱ) contenuta in (r, r') .

Se sulla circonferenza (ϱ) (qualunque sia il numero reale ϱ), non vi sono punti critici della funzione algebrica x di y definita dalla (1), la curva C_ϱ è formata da un certo numero di curve chiuse. In questa ipotesi, mi propongo di dimostrare il seguente

Teorema. « Il numero degli zeri di $f'(x)$ contenuti in ogni curva chiusa « appartenente alla C_p , è uguale a quello degli zeri di $f(x)$, contenuti nella « medesima curva, diminuito di una unità ».

Sieno $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m$ le radici distinte dell'equazione $f(x) = 0$; r_1, r_2, \dots, r_m i rispettivi ordini di molteplicità di guisa che $r_1 + r_2 + \dots + r_m = n$. Le $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m$ saranno radici dell'equazione

$$(2) \quad f'(x) = 0$$

multiple rispettivamente degli ordini $r_1 - 1, r_2 - 1, \dots, r_m - 1$. Indicando con $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_q$ le rimanenti radici della (2) e con s_1, s_2, \dots, s_q gli ordini rispettivi di molteplicità, dovrà essere

$$(3) \quad s_1 + s_2 + \dots + s_q = m - 1.$$

L'origine del piano y è un punto critico multiplo di ordine $n - m$ della funzione algebrica x di y definita dalla (1): i rimanenti punti critici sono dati dalle

$$f(\beta_j) = z_j \quad (j = 1, 2, \dots, q).$$

Posto $|z_j| = \varrho_j$ ($j = 1, 2, \dots, q$), possiamo supporre le β_j ordinate in guisa che $\varrho_1 \leq \varrho_2 \leq \varrho_3 \leq \dots \leq \varrho_q$. Per semplicità supporremo nella dimostrazione

$$\varrho_1 < \varrho_2 < \dots < \varrho_q \quad (1).$$

In questa ipotesi sulla circonferenza (ϱ_i) vi è il solo punto critico z_i ($i = 1, 2, \dots, q$). Supponiamo che ϱ cresca con continuità. Finchè $\varrho < \varrho_1$, la C_p è costituita da m curve chiuse, che contengono rispettivamente i punti $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m$. Tutte le volte che la circonferenza (ϱ) oltrepassa un punto critico, il numero delle curve chiuse facenti parte della C_p , diminuisce. Questo numero rimane invariato finchè (ϱ) si mantiene in una delle corone circolari $(\varrho_i, \varrho_{i+1})$ ($i = 1, 2, \dots, q - 1$).

Dimostriamo prima di tutto, che *il numero delle curve chiuse della C_p diminuisce di s_i unità, allorquando la circonferenza (ϱ) oltrepassa il punto critico z_i ($i = 1, 2, \dots, q$).*

L'equazione $f(x) = z_1$ ammette $s_1 + 1$ radici eguali a β_1 e le altre radici sono, per l'ipotesi fatta, tutte fra di loro distinte. Ciò significa che la curva C_{p_1} è formata ancora da m curve chiuse, delle quali $h_1 + 1$ ($h_1 \leq s_1$), hanno il punto β_1 in comune. Nella corona circolare (ϱ_1, ϱ_2) , queste $h_1 + 1$

(1) Il ragionamento è perfettamente analogo nel caso in cui alcune delle ϱ_i , od anche tutte, sono fra di loro eguali.

curve vengono sostituite da un'unica curva chiusa; cosicchè la C_p , nella (q_1, q_2) , risulta formata da $m - h_1$ curve chiuse. Analogamente si vede che nella corona circolare (q_2, q_3) la C_p è costituita da $m - (h_1 + h_2)$ curve chiuse, essendo $h_2 \leq s_2$, e così via; in fine per $q > q_q$, la C_p risulta di $m - (h_1 + h_2 + \dots + h_q)$ curve chiuse, essendo $h_3 \leq s_3, \dots, h_q \leq s_q$. Ma noi sappiamo che per $q > q_q$ la C_p si riduce ad un'unica curva chiusa, per cui

$$m - (h_1 + h_2 + \dots + h_q) = 1,$$

donde

$$h_1 + h_2 + \dots + h_q = m - 1.$$

Questa, confrontata con la (3), ci dice che $h_1 = s_1, h_2 = s_2, \dots, h_q = s_q$. Ciò premesso, la dimostrazione del teorema enunciato non presenta alcuna difficoltà.

Se $q < q_1$ il teorema è evidente. Supponiamolo vero nella corona circolare (q_{i-1}, q_i) e dimostriamo che esso sussiste altresì nella corona successiva (q_i, q_{i+1}) .

Nella corona (q_{i-1}, q_i) la C_p è formata, come abbiamo visto, da $m - (s_1 + s_2 + \dots + s_{i-1})$ curve chiuse; di queste, $s_i + 1$, che chiameremo $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_{s_i+1}$, danno origine ad una unica curva chiusa γ , pel passaggio della circonferenza (q) dalla corona (q_{i-1}, q_i) alla successiva (q_i, q_{i+1}) . Basterà evidentemente dimostrare il teorema per la curva γ . Teniamo presente che le curve γ_j sono contenute in γ . Sia μ_j il numero degli zeri di $f(x)$ contenuti in γ_j ($j = 1, 2, \dots, s_i + 1$). Evidentemente la curva γ contiene tanti zeri della $f(x)$ quanti sono quelli contenuti complessivamente nelle curve γ_j , vale a dire $\mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_{s_i+1}$.

Nella curva γ vi sono s_i zeri di $f'(x)$ coincidenti con β_i . Gli altri zeri di $f'(x)$ contenuti in γ sono quelli interni alle curve γ_j , il cui numero complessivo è, per dato, $\mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_{s_i+1} - (s_i + 1)$. In totale abbiamo dunque $\mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_{s_i+1} - 1$ zeri di $f'(x)$ interni a γ , ciò che dimostra il nostro asserto.

Dalla proposizione dimostrata scende facilmente il noto teorema di Rolle. Essa si può estendere alle funzioni trascendenti intiere, come mostrerò in un prossimo lavoro.

Chimica. — *Sugli stannati*⁽¹⁾. Nota di I. BELLUCCI e N. PARRAVANO, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Sale di piombo $[\text{Sn}(\text{OH})^6] \text{Pb}$

È un precipitato bianco, amorfo, che si ottiene aggiungendo, a temperatura ordinaria, ad una soluzione di stannato di potassio una soluzione di

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.

nitrate di piombo. Lavato con acqua a temperatura ordinaria e seccato su acido solforico fino a costanza di peso, si mostra come una polvere bianca, amorfa, solubile in acido nitrico diluito (tipo α -stannico) e del tutto insolubile in acqua. Il sale mantenuto in istufa a 100° non perde che il 0,95 % di acqua (calcolato per $3 \text{ H}_2\text{O} = 12,65 \%$), e perde tutta l'acqua soltanto per arroventamento.

Riportiamo qui i dati analitici ottenuti:

I.	Sost. gram.	0,3102	→	gram.	0,1780	Pb S	→	gram.	0,1079	Sn O ²
II.	"	"		"	0,4541	→	"	0,2530	"	0,1568
III.	"	"		"	0,6581	→	"	0,0771	H ² O	
IV.	"	"		"	0,7026	→	"	0,0836	"	

Riferendosi a 100 parti di sostanza si ha:

	Trovato				Calcolato per Sn (OH) ⁶ Pb
	I	II	III	IV	
Sn	27.37	27.17	—	—	27.72
Pb	48.23	48.25	—	—	48.40
H ² O	—	—	11.72	11.90	12.65

Il sale di piombo $[\text{Sn}(\text{OH})^6] \text{ Pb}$ allorchè è stato calcinato ed ha perso le tre molecole di acqua assume un colorito giallognolo. Non è improbabile che esso si trovi così ridotto ad un miscuglio di biossido di stagno e protossido di piombo. Il sale di piombo disidratato, tenuto a contatto lungamente con acqua, sia a temperatura ordinaria, che all'ebollizione, rimane del tutto inalterato come polvere pesante, giallognola, al fondo del recipiente.

Sale di bario $[\text{Sn}(\text{OH})^6] \text{ Ba}, 4 \text{ H}_2\text{O}$

Uno stannato di bario era già stato ottenuto da Ditte (loc. cit.), mescolando una soluzione di stannato di potassio con una satura di barite, ovvero con una soluzione satura a freddo di cloruro di bario. Ditte assegnò allo stannato di bario così ottenuto la formola $\text{Sn O}^2, 2 \text{ Ba O}, 10 \text{ H}_2\text{O}$, formola che noi non abbiamo potuto in alcun modo confermare. Noi abbiamo infatti preparato questo sale di bario nelle identiche condizioni seguite da Ditte. Nel momento in cui esso precipita ha un aspetto gelatinoso, il quale, come ha notato anche Ditte, dopo parecchie ore si trasforma in un aspetto polveroso finamente cristallino. Venne ben lavato con acqua a temperatura ordinaria, seccato prima all'aria e poi su cloruro di calcio, fino a costanza di peso. È completamente solubile in acido nitrico diluito, pochissimo solubile in acqua, ed esente di carbonati.

Le analisi portano ad ammettere per questo sale, in luogo della formola data da Ditte, la formola $[\text{Sn}(\text{OH})^6] \text{ Ba}, 4 \text{ H}_2\text{O}$. A 100° (ovvero nel vuoto

su acido solforico), questo sale, come si vedrà dalle analisi, perde *soltanto* quattro molecole di acqua, riducendosi ad $[\text{Sn}(\text{OH})^6] \text{Ba}$ e mostrando così nettamente la differenza che esiste fra le tre molecole di acqua interna di costituzione (resistenti a 100°) e le quattro molecole che si allontanano a 100° e che vanno considerate con acqua di cristallizzazione.

Il sale seccato a 100° mantiene perfettamente il suo colorito bianco, mentre il residuo della calcinazione presenta un colorito lievemente giallognolo; è esente da carbonati. Abbiám seguito di venti in venti gradi, fino a 200° , la perdita dell'acqua che subisce questo sale di bario con l'elevarsi successivo della temperatura, e riportiamo qui sotto i dati ottenuti che dimostrano, come vedesi, che alla temperatura di 200° persiste ancora nel sale una quantità di acqua superiore a quella corrispondente ad una molecola:

Temperatura	Perdita acqua % di sostanza	Molec. H^2O per 1 molec. di sale
100°	17.17	4 (calc. 16.76)
120°	19.27	
140°	20.85	5 (calc. 20.95)
160°	21.62	
180°	22.55	6 (calc. 25.14)
200°	23.80	

Ed ecco i risultati ottenuti nell'analisi:

I	Sost. gram.	0,4596	→	gram.	0,1566	Sn O^2	→	0,1490	$\text{SO}^4 \text{Ba}$
II	"	0,3642	→	"	0,1245	"	→	0,1968	"
III	"	0,3492	→	"	0,1208	"	→	0,1895	"
IV	"	0,4000	→	"	0,0692	H^2O	(a 100°)		
V	"	0,9407	→	"	0,1603	"	(")		
VI	"	0,3443	→	"	0,1008	"	(per calcinaz.)		
VII	"	0,6674	→	"	0,2017	"	(")		

Riferendosi a 100 parti di sostanza si ha:

	Trovato							Calcolato per	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	$[\text{Sn}(\text{OH})^6] \text{Ba}$, $4\text{H}^2\text{O}$	$\text{Sn O}^2 2 \text{Ba O}$, $10\text{H}^2\text{O}$
Sn	26.82	26.91	27.22	—	—	—	—	27.56	18.59
Ba	31.85	31.76	31.90	—	—	—	—	31.95	43.11
H^2O (a 100°)	—	—	—	17,3	17.04	—	—	16.76	—
H^2O (per calcin.)	—	—	—	—	—	29.27	30.17	29.32	28.27

Spetta quindi allo stannato di bario la formola $[\text{Sn}(\text{OH})^6] \text{Ba}$, $4 \text{H}^2\text{O}$, in corrispondenza del tipo $[\text{Sn}(\text{OH})^6] \text{K}^2$ da cui deriva. A lato delle percentuali calcolate per tale formola, abbiamo posto a raffronto le percentuali che si calcolano secondo la formola Sn O^2 , 2Ba O , $10 \text{H}^2\text{O}$ che Ditte (loc. cit.) ha

creduto di attribuire a questo sale, pur preparato nelle identiche condizioni seguite da noi. Si vedrà così la grande discordanza esistente fra le percentuali risultanti delle nostre analisi e quelle calcolate secondo la formola di Ditte.

Sale di calcio $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{Ca}$

Ditte ha pure preparato uno stannato di calcio attribuendogli la formola $\text{SnO}^2, \text{CaO}, 5\text{H}^2\text{O}$. Noi l'abbiamo preparato seguendo le prescrizioni di Ditte, versando cioè una soluzione di stannato di potassio in un eccesso di soluzione di cloruro di calcio. Si ottiene così, nell'atto in che si mescolano le soluzioni, un precipitato gelatinoso il quale a 100° , su bagno-maria, acquista un aspetto polveroso, bianco, finemente cristallino. È solubile in acido nitrico diluito, insolubile in acqua. Seccato anche nel vuoto su acido solforico si mantiene della formola $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{Ca}$, ed a 100° non subisce che una perdita insignificante di acqua, corrispondente al 0,36 %. Anche per questo sale abbiamo voluto seguirne la perdita di acqua, con elevazioni successive di temperatura, fino a 200° .

Ecco i risultati:

Temperatura	Perdita acqua % di sostanza	Molec. H^2O per 1 di $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{Ca}$
100°	0,36	—
120°	2,50	—
140°	2,84	—
160°	3,00	—
200°	4,63	1 (calc. 6,91 %).

A 200° il sale $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{Ca}$ non giunge, come vedesi, a perdere neppure una delle tre molecole di acqua di costituzione; occorre infatti una calcinazione prolungata per allontanare dal sale tutta l'acqua.

Riferiamo i risultati analitici ottenuti:

I.	Sost.	gram.	0,3843	→	gram.	0,2192	SnO^2	→	gram.	0,0842	CaO
II.	"	"	0,3453	→	"	0,1963	"	→	"	0,0774	"
III.	"	"	0,7210	→	"	0,1524	H^2O				
IV.	"	"	0,5451	→	"	0,1158	"				

Riferendosi a 100 parti di sostanza, si ha:

	Trovato				Calcolato per	
	I	II	III	IV	$[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{Ca}$	$\text{SnO}^2, \text{CaO}, 5\text{H}^2\text{O}$
Sn	44.87	44.73	—	—	45.48	39.95
Ca	15.65	16.02	—	—	15.35	13.49
H^2O	—	—	21.14	21.25	20.75	30.36

Anche per il sale di calcio le nostre analisi portano perciò a risultati seconcordanti con quelli ottenuti da Ditte.

Sale di stronzio $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{Sr}$.

Anche lo stannato di stronzio era stato già preparato da Ditte, e questi gli aveva assegnata la formola $2\text{SnO}^2, 3\text{SrO}, 10\text{H}^2\text{O}$. Fu preparato come fece Ditte aggiungendo una soluzione satura di idrato di stronzio o di cloruro di stronzio ad una di stannato di potassio, o anche viceversa. Di aspetto gelatinoso tostochè si precipita, diviene su bagno-maria di aspetto finemente polveroso, bianco. Nel vuoto su acido solforico non perde nulla del proprio peso. A 100° non perde che il 0,33 % di acqua; a 140° il 0,97 % (calcolato per una molecola di acqua = 5,85 %). Occorre anche qui una calcinazione per allontanare completamente le tre molecole di acqua.

Ecco i risultati analitici ottenuti:

I.	Sost.	gram.	0,3463	→	gram.	0,1660	SnO^2	→	gram.	0,2045	SO^4Sr
II.	"	"	0,3988	→	"	0,2346	SO^4Sr				
III.	"	"	0,6138	→	"	0,1088	H^2O				
IV.	"	"	0,5330	→	"	0,0956	"				

Riferendosi a 100 parti di sostanza si ha:

	Trovato				Calcolato per	
	I	II	III	IV	$[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{Sr}$	$2\text{SnO}^2 3\text{SrO}, 10\text{H}^2\text{O}$
Sn	37.71	—	—	—	38.45	29.92
Sr	28.15	28.04	—	—	28.43	33.18
H^2O	—	—	17.72	17.90	17.54	22.75

Pure in questo caso il sale di stronzio appartiene allo stesso tipo di stannati $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}''$ e le nostre analisi discordano in modo assoluto dalla formola che Ditte ha attribuito a tale stannato.

L'esistenza degli stannati insolubili ora descritti, appartenenti tutti al tipo $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}''$, ed in cui l'anione $[\text{Sn}(\text{OH})^6]''$ è passato sempre per doppio scambio dall'una all'altra molecola, precisamente come per i platinati l'anione $[\text{Pt}(\text{OH})^6]''$, conferma in modo non dubbio la nuova interpretazione da darsi alla costituzione degli stannati e mostra anche che gli ossistannati $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}''$ sono molto più stabili nel loro complesso di quello che i clorostannati $[\text{SnCl}^6]\text{X}''$ coi quali, come si è visto in una nostra Nota precedente, non è possibile effettuare doppi scambi onde ottenere clorostannati insolubili.

Questa maggiore stabilità delle soluzioni degli stannati in confronto a quella dei clorostannati, che in soluzione acquosa abbiám visto essere completamente dissociati, ci viene del resto dimostrata anche dalla conducibilità elettrica delle soluzioni acquose di stannato di potassio $[\text{Sn}(\text{OH})^6] \text{K}^2$. Abbiamo infatti determinato la conducibilità equivalente di soluzioni di $\frac{1}{2} [\text{Sn}(\text{OH})^6] \text{K}^2$ a partire dalla diluizione $v = 32$ litri a giungere a $v = 1024$ litri. I valori qui sotto riportati sotto μ_1 e μ_2 riferiscansi a due pesate differenti dello stesso sale. Temperatura del termostato $= 25^\circ \text{C}$; valori della conducibilità espressi in unità Siemens.

V	$\frac{1}{2} [\text{Sn}(\text{OH})^6] \text{K}^2$			$\frac{1}{2} [\text{Pt}(\text{OH})^6] \text{K}^2$
	μ_1	μ_2	μ (Media)	μ
32	103.5	103.6	103.6	99.6
64	112.1	112.3	112.2	103.8
128	119.7	120.4	120.1	108.6
256	130.1	130.6	130.3	112.2
512	143.2	143.4	143.3	116.5
1024	164.9	165.7	165.3	120.8
	$\Lambda = 61.7$			$\Lambda = 21.2$

Per la soluzione di stannato cui si riferiscono i valori indicati sotto μ_1 vennero ripetute le determinazioni di conducibilità dopo i seguenti intervalli di tempo:

V	dopo 24 ore	dopo 72 ore	dopo 120 ore	dopo 168 ore
32	114.8	121.2	127.0	127.2
64	123.1	138.8	145.1	144.9

I valori trovati di conducibilità equivalente, e quello di $\Lambda = 61.7$, stanno ad indicare che lo stannato di potassio, e grandi diluizioni acquose è in parte idrolizzato, il che vien reso anche evidente dall'aumento graduale dei valori stessi della conducibilità per la soluzione N/32, dopo determinati periodi di tempo.

A lato dei valori ottenuti per lo stannato abbiamo riportato quelli che uno di noi ha trovato per le soluzioni di platinato potassico $\frac{1}{2} [\text{Pt}(\text{OH})^6] \text{K}^2$, dai quali ultimi emerge che questo sale complesso segue invece la nota legge di Ostwald e Walden e trovasi anche a grandi diluizioni acquose normalmente dissociato, concordemente a tutta la maggiore stabilità che domina in questi composti platinici in confronto dei relativi stannici.

Prima di terminare riteniamo sia opportuno riassumere per sommi capitoli i fatti sperimentali sovra esposti, in base ai quali crediamo debba attribuirsi agli stannati la formola $[\text{Sn}(\text{OH})^6] \text{X}''$:

1°. L'azione del calore sugli stannati solidi:

a) Gli stannati esaminati, tutti del tipo $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$ non perdono nulla o quantità insignificanti delle loro tre molecole di acqua alla temperatura di 100°. È necessario in ogni caso una forte elevazione di temperatura per allontanare dagli stannati le tre molecole di acqua; in alcuni casi (ad es.: sale di calcio) alla temperatura di 200° non si allontana ancora una quantità di acqua corrispondente ad una molecola.

b) Il sale potassico $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ appena comincia a perdere acqua a 140°, comincia pure a decomorsi in acido stannico e potassa; non possono cioè allontanarsi da esso quantità anche minime di acqua, senza che la sua molecola si demolisca, in perfetto accordo con quello che avviene per il platinato potassico $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$.

c) I sali di sodio (solubile), di piombo, calcio, stronzio e bario (insolubili) dopo aver perso con una forte elevazione di temperatura le tre molecole di acqua, ed essersi ridotti al tipo $\text{SnO}^3\text{X}'_2$, messi poi in contatto con acqua, non accennano affatto a riassumere le tre molecole di acqua e tornare al tipo originario.

2°. Come il platinato potassico $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ può ottenersi anche dal cloruro platinico PtCl^4 , per azione di idrato di potassio in accesso, così lo stannato di potassio $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ può derivarsi anche dal cloruro stannico SnCl^4 .

3°. L'idrato stannico proveniente dallo stannato di potassio $[\text{Sn}(\text{OK})^6]\text{K}^2$ presenta un grado di idratazione tale ($\text{Sn}(\text{OH})^4$) che non potrebbe immaginarsi derivato dal tipo $\text{SnO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$.

4°. La facoltà che ha il sale $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ di dare doppî scambi con le soluzioni metalliche dando origine a stannati insolubili, nei quali si conserva sempre il tipo $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$.

5°. L'isomorfismo infine della forme cristalline dello stannato $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{K}^2$ col platinato $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{K}^2$, in analogia con l'isomorfismo fra il clorostannato $[\text{SnCl}^6]\text{K}^2$ ed il cloroplatinato $[\text{PtCl}^6]\text{K}^2$.

CONSIDERAZIONI GENERALI.

Dallo insieme dei fatti sperimentali sovra esposti risulta adunque che agli stannati da noi presi in considerazione, a simiglianza dei platinati $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$, spetta la formola $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$. Questo nuovo tipo di sali ossidrilati va riferito ai clorosali $[\text{PtCl}^6]\text{X}'_2$ ed $[\text{SnCl}^6]\text{X}'_2$, dai quali infatti i primi possono derivarsi, agendo in modo conveniente con forte eccesso di idrato alcalino. Ma possono anche, come si è visto, esser quelli derivati dai relativi cloruri PtCl^4 ed SnCl^4 , a mezzo parimenti di un eccesso di idrato alcalino. Si ha così in prima fase la precipitazione dei rispettivi

idrati $\text{Pt}(\text{OH})^4$ ed $\text{Sn}(\text{OH})^4$, che passano subito a combinarsi con due molecole di idrato alcalino, per dare gli ossiplatinati $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$ ed ossistannati $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$, a perfetta somiglianza come i due cloruri PtCl^4 ed SnCl^4 si combinano a due molecole di cloruro alcalino per dare i clorosali $[\text{PtCl}^6]\text{X}'_2$ ed $[\text{SnCl}^6]\text{X}'_2$. Vale a dire gli idrati platinico e stannico ci si presentano in tal caso con la proprietà di addizionarsi a due molecole di idrato alcalino per dare ossi-sali di tipo complesso, discostandosi dal comportamento finora noto degli altri idrati metallici, dai quali si ammettono derivati soltanto tipi salini di sostituzione (ad es.: ZnO^2Na^2 , AlO^3Na^3 , ecc.).

Non è da escludersi che anche dagli idrati stannico e platinico possano considerarsi derivati altri tipi salini. Così per azione del calore sugli stannati $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}'_2$, in tutti i casi in cui le molecole di questi non si scindano, si giunge, come si è visto, a sali del tipo $\text{SnO}^3\text{X}'_2$ che possono ben riferirsi al meta-acido SnO^3H^2 . Ne è da escludersi parimenti, per quanto poco o nulla si conosca ancora in proposito, che alcuni sali del tipo $\text{SnO}^3\text{X}'_2$ possano essere ottenuti per via secca: così, per es.: fortemente arroventando miscugli di SnO^2 e CaO si giungerebbe secondo Ditte (loc. cit.) al sale SnO^3Ca .

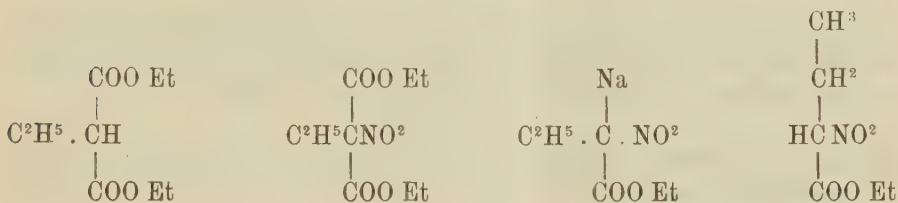
Ma sali che possano riferirsi a tipi di sostituzione (orto o meta) degli idrati platinico $\text{Pt}(\text{OH})^4$ e stannico $\text{Sn}(\text{OH})^4$ non possono, a quanto si conosce finora, esser direttamente ottenuti per via umida perchè questi qualora si trovino ad agire con soluzioni di idrati alcalini, non fanno che addizionarvisi dando luogo alla formazione dei sali complessi $[\text{Pt}(\text{OH})^6]\text{X}^2$ ed $[\text{Sn}(\text{OH})^6]\text{X}^2$.

Chimica. — *Per la sintesi dei nitro-eteri.* Nota di C. ULPANI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In un lavoro precedente ⁽¹⁾ io ho descritto il metodo seguito per la preparazione dell'etere α -nitro-propionico facendo reagire il joduro di metile sul sale ammonico dell'etere nitromalonico, e poi decarbossilando il prodotto ottenuto (l'etere nitro-metil-malonico) con alcoolato sodico. Volendo però estendere questo metodo di sintesi, ho trovato che i rendimenti diventano sempre più scarsi mano mano che cresce il peso molecolare dei joduri alchilici che si fanno reagire; e già nel caso del joduro di etile il rendimento è così poco soddisfacente che ho creduto più conveniente, per preparare l'etere α -nitro-butirrico, partire dall'etere etil-malonico, tentarne la nitratura diretta e poi la decarbossilazione con alcoolato sodico.

(1) Rend. d. R. Accad. dei Lincei, vol. XII, 1° sem., serie V, fasc. 4°.

Effettivamente, mentre l'etere butirrico, come i suoi omologhi, non può essere nitrato per azione diretta dell'acido nitrico, mi è riuscita invece la nitratura diretta dell'etere etil-malonico e quindi la preparazione dell'etere nitro-butirrico secondo il seguente schema:



Con ogni probabilità ciò costituisce un metodo generale per la preparazione dei nitro eteri corrispondenti agli acidi $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^2$. Le condizioni necessarie per ottenere la nitratura completa degli eteri alchil-malonici debbono però essere sperimentalmente determinate: infatti la loro nitratura deve essere completa perchè gli eteri nitro-alchil-malonici non possono essere separati dagli eteri alchil-malonici sfuggiti alla nitratura nè per distillazione, nè per salificazione non possedendo essi alcun idrogeno salificabile.

Riferisco le esperienze fatte per determinare le condizioni necessarie per la completa nitratura dell'etere etilico dell'acido etil-malonico. Premetto che il per cento d'azoto in questo etere è del 6 %.

Gr. 5 di etere etilico dell'acido etil-malonico sono versati poco alla volta in un palloncino contenente 15 grammi di acido nitrico fumante del p. sp. 1.5 raffreddando in acqua corrente. Dopo $\frac{1}{2}$ ora la mescolanza è stata versata in molt'acqua, con che si deposita al fondo del vaso un olio leggermente colorato in giallo.

L'olio, raccolto su filtro e accuratamente lavato, dopo completo essiccamento in essiccatore è stato analizzato:

gr. 0.2176 di sostanza dettero cmc. 2.3 di N a 26° e mm. 758.4.

Trovato N % 1.17.

Come si vede nelle medesime condizioni in cui l'etere malonico è completamente trasformato in etere nitro-malonico, si ha appena un inizio di nitratura nel caso dell'etere etil-malonico.

In una seconda esperienza l'etere etilico dell'acido etil-malonico è stato mantenuto in contatto coll'acido nitrico fumante (1 di etere per 3 di acido nitrico) per 6 ore alla temperatura ordinaria. L'olio ottenuto nelle medesime condizioni ha dato i seguenti numeri all'analisi:

gr. 0.2722 di sostanza dettero cmc 5.7 d'azoto alla temperatura di 28° e alla pressione di mm. 759.6.

Trovato N % 2.29.

In una terza esperienza il palloncino contenente la miscela dell'etere etil-malonico con l'acido nitrico fumante fu mantenuto per 24 ore alla temperatura ordinaria. All'analisi dell'olio si ebbero i seguenti numeri:

gr. 0.3106 di sostanza dettero cmc. 13.6 d'azoto alla temp. di 28° e alla pressione di mm. 759.9.

Trovato N % 4.80.

Le condizioni necessarie per la nitratura completa furono soltanto raggiunte lasciando stare l'etere etil-malonico a contatto dell'acido nitrico fumante per 48 ore alla temperatura ordinaria. L'olio ottenuto in queste condizioni, analizzato, risultò completamente nitrato:

gr. 0.3028 di sostanza dettero cmc. 18 d'azoto alla temperatura di 28° e alla pressione di mm. 758.2.

Trovato N % 6.50.

L'etere etilico dell'acido etil-malonico non si può distillare, perchè si altera sotto l'azione del calore; però facendo agire su di esso l'alcoolato sodico, si ottiene per decarbossilazione l'etere etilico dell'acido α -nitro-butirrico che si ottiene puro o per distillazione o per cristallizzazione del sale ammonico.

Ad una soluzione alcoolica di etere nitro-etil-malonico si aggiunge un equivalente di sodio sciolto nell'alcool. Dopo dodici ore si filtra per separare il carbonato sodico formatosi e si lascia la soluzione alcoolica ad evaporare lentamente alla temperatura ordinaria.

Dopo l'evaporazione completa dell'alcool, si riprende con acqua e si estrae questa soluzione acquosa ripetutamente con etere per allontanare un olio azotato che si forma nella reazione, olio azotato che non si combina cogli alcali mentre l'etere α -nitro-butirrico resta nella soluzione acquosa sotto forma di sale sodico. Acidificando cautamente la soluzione con acido cloridrico diluito, precipita l'etere α -nitro-butirrico sotto forma di olio che si estrae con etere. L'etere α -nitro-butirrico bolle a circa 123° a 20 mm. di pressione. Il suo sale sodico è solubilissimo in acqua, alcool, etere acetico ed acetone. Il suo sale ammonico cristallizza in lamine madreperlacee, che però tenute in essiccatore perdono rapidamente ammoniacale liquefacendosi.

Le analisi dell'etere α -nitro butirrico hanno dato i seguenti numeri:
gr. 0.1640 di sostanza dettero cmc. 12.3 d'azoto alla temperatura di 18° e alla pressione di mm. 756.3.

N % 8.67

gr. 0.2942 di sostanza dettero gr. 0.5179 di CO² e gr. 0.1747 di acqua.

C % = 44.90

H % = 6.56

gr. 0.2024 di sostanza dettero gr. 0.3318 di CO² e gr. 0.1225 di acqua.

C % = 44.66

H % = 6.71

	Trovato			Calcolato p.	$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^2 \\ \text{HCNO}^2 \\ \text{COO Et} \end{array}$
	I	II	III		
N	8.67			8.69	
C		44.90	44.66	44.72	
H		6.56	6.71	6.83	

Seguendo questo medesimo metodo della nitrurazione diretta, il dott. Mastrocinque ha ottenuto in questo laboratorio (e fra breve comunicherà i suoi risultati) l'etere propil-nitro-malonico, da cui per decarbossilazione con alcoolato sodico si ha l'etere α -nitro-valerianico, olio che distilla verso i 130° a 20 mm. di pressione.

Chimica. — *Studi sulla racemia.* Nota di G. BRUNI e F. FINZI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Alcuni anni or sono uno di noi propose un metodo, consistente nell'esame delle curve eutectiche o croidratiche, atto a riconoscere se due isomeri antipodi ottici mescolandosi formino un vero composto racemico, od un semplice conglomerato inattivo od infine una serie di cristalli misti pseudoracemici ⁽²⁾.

Tale metodo si fonda sulla considerazione, dedotta in base alla teoria delle fasi, che sciogliendo i due isomeri ottici in un terzo corpo che funzioni

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Univ. di Bologna.

⁽²⁾ Questi Rendiconti, 8, I, 332 (1899).

da solvente, le curve criodratriche constano di tre rami, di due o di uno solo secondochè si ha un composto, un conglomerato od i cristalli misti.

Il metodo fu poi applicato da varî autori che lo impiegarono con buon esito a risolvere alcune interessanti questioni. Così Adriani ⁽¹⁾ sciogliendo le due canforossime destro- e levogira in varî solventi fondenti a diversa temperatura, trovò che esse formano al di sotto di 103° un composto racemico ed al di sopra di questa temperatura dei cristalli misti; il metodo si presta così anche ad una determinazione approssimata dei punti di transizione.

Più tardi Smits ⁽²⁾ riuscì collo stesso metodo a provare che l'acido usnico inattivo è veramente racemico.

Questi due autori però applicarono il metodo limitandosi ad osservare il rapporto in cui i due isomeri destro- e levogiro si trovano fra loro nella miscela, senza curarsi affatto del rapporto in cui essi stanno col solvente. Inoltre essi, disponendo di scarsa quantità di materiale, operarono le loro osservazioni col metodo della fusione, scaldando cioè in tubetti la miscela solida e determinando il punto in cui scompaiono le ultime particelle cristalline. Anche operando in tal modo si possono avere risultati attendibili, ma il metodo presenta nella pratica alcuni pericoli di ingannarsi, come fu giustamente osservato dallo stesso Smits.

Il modo di operare di Smits e Adriani sta in relazione col metodo di rappresentazione grafica adottata da Bruni nella Memoria originale (l. cit., figg. 1 e 2); in esso si portano appunto sulle ordinate le temperature e sulle ascisse le composizioni, riferendosi alla quantità di *destro* o di *levo* presenti in 100 parti di *destro levo*, senza preoccuparsi cioè del rapporto con cui tali quantità stanno col solvente.

Noi vogliamo considerare qui le cose in modo più completo, e nello stesso tempo, invece di usare il metodo della fusione, adoperare quello del congelamento col termometro immerso nella massa fusa, metodo che fornisce anzitutto letture senza paragone più esatte e sicure dell'altro ed evita anche totalmente la possibilità degli errori accennati da Smits.

Il determinare le temperature di congelamento dei criodrati (coll'apparecchio di Beckmann) richiede certamente in generale quantità di sostanza maggiore che il metodo per fusione; ma quando si riesca a trovare un solvente opportuno il quale sciolga solamente piccole quantità degli isomeri, pochi decimi di grammo possono bastare.

Useremo qui il metodo grafico adoperato da Schreinemakers nei suoi studî sui criodrati dei sistemi di due sali ⁽³⁾. Dato cioè un sistema di

⁽¹⁾ Zeitschr. f. physik. Ch., 36, 168 (1901).

⁽²⁾ Lieb. Ann., 325, 344 (1902).

⁽³⁾ Zeitschr. f. physik. Ch., 12, 73 (1893); vedi anche Bruni, Gazz. chim. ital., 27, I, 549 (1897).

due assi ortogonali sul piano del disegno, porteremo sull'uno di essi le quantità di uno dei due isomeri contenute in 100 parti di solvente e sull'altro le quantità dell'altro pure su 100 parti di solvente; la bisettrice dell'angolo retto fra i due assi rappresenta quindi le soluzioni del corpo inattivo. Immagineremo poi portate su di un terzo asse perpendicolare al piano del disegno, le temperature.

La forma delle curve nei tre singoli casi del composto racemico, del conglomerato e dei cristalli misti, corrisponde naturalmente in tutto alle regole ed alle rappresentazioni date da Schreinemakers (l. cit., pagg. 74 e 87, figg. 1 e 3) pei primi due, e da uno di noi (l. cit., pag. 561; fig. 7) pel terzo, e ad esse noi rimandiamo senz'altro per la teoria generale. In conseguenza però delle proprietà identiche dei due antipodi ottici, le figure diventano ora completamente simmetriche rispetto alla bisettrice.

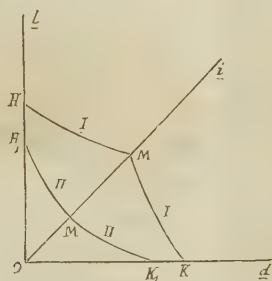


FIG. 1.

Nella fig. 1 le curve I e II corrispondono rispettivamente ai casi del conglomerato e dei cristalli misti e non hanno bisogno di ulteriore schiarimento.

Le figure 2 e 3 corrispondono alla formazione di un vero composto racemico, e precisamente la fig. 2 alla formazione di un composto più solubile dei due componenti, la fig. 3 al caso inverso. Nella fig. 2 il punto M criodratato del composto si trova ad una temperatura più bassa di H e di K criodratati dei due isomeri levo- e destrogiro; nella fig. 3 è l'inverso; in entrambe le figure I e L punti criodratati di $l + i$ e di $d + i$ ⁽¹⁾ rappresentano le temperature più basse di tutto il campo. Le curve IR e LS rappresentano le soluzioni sature rispettivamente di $l + i$ e di $d + i$. Le regioni lHIR, dKLS e RIMLS sono le superficie di saturazione rispetto a l , d e i . La regione OHIMLK è la superficie di congelamento (Eisfläche).

Per rendere più evidenti i rapporti di temperatura abbiamo indicate con

(1) Indicheremo per brevità con d , l e i i due isomeri destro- e levogiro ed il corpo inattivo.

curve punteggiate le isoterme le quali riuniscono i punti rappresentativi di soluzioni sature o congelanti alla stessa temperatura.

Sulla forma vera delle isoterme delle superficie di congelamento e per conseguenza della superficie stessa, e sul significato che tale forma ha per lo stato molecolare del composto racemico disciolto diremo in una successiva comunicazione sullo stesso argomento.

Data la completa identità delle proprietà fisiche dei due enantiomorfi, non è necessario avere nelle mani entrambi gli isomeri, ma basta operare su uno di essi e sul composto inattivo. Si costruisce così sperimentalmente una metà della figura e per conseguenza si conosce anche l'altra metà che è perfettamente simmetrica alla prima rispetto alla bisettrice Oi .

Il procedimento generale seguito e da impiegarsi in tutti i casi analoghi è il seguente. Si determinano anzitutto i punti criodratitici di uno dei

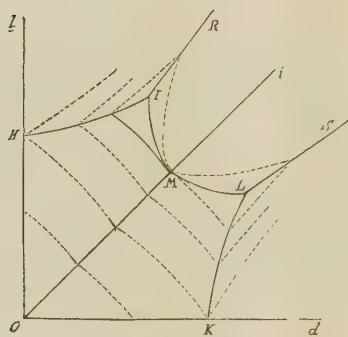


FIG. 2.

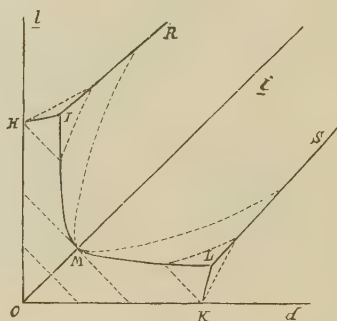


FIG. 3.

composti attivi e dell'inattivo puri. Per far ciò si sciolgono quantità crescenti di ognuno di essi nel solvente e si determinano le temperature di congelamento delle soluzioni di concentrazione nota così formate. Aggiungendo poi un eccesso del corpo sciolto ed avendo cura che ne resti sempre dell'indiscioltto al fondo, si determina ripetutamente la temperatura di congelamento che è ora quella del criodrato. La concentrazione criodratitica può facilmente e con grande approssimazione essere ottenuta per estrapolazione grafica, talvolta anche per interpolazione essendo spesso possibile di determinare i punti di congelamento di soluzioni soprasature. Si conoscono così i punti K (e per simmetria anche H) e M.

Partendo ora dalla soluzione M che deve sempre avere al fondo un eccesso del corpo inattivo, si vanno aggiungendo quantità crescenti di d (o di l). Se si tratta di isomeri che forniscono un semplice conglomerato (fig. 1, I), il punto di congelamento della soluzione M resterà inalterato, la soluzione soprastante (che deve esser prelevata mentre è ancora presente ghiaccio) resta

inattiva anche in presenza di un eccesso di uno dei componenti. Se invece si tratta di un vero composto racemico (figg. 2 e 3), la temperatura di congelamento verrà abbassata; aggiungendo un eccesso di d (o di l) si arriverà al punto L (od I) e solo allora la temperatura resterà costante anche per ulteriori aggiunte. La soluzione sovrastante è attiva, ma il suo potere rotatorio non deve cambiare per aggiunta successiva di d (o di l). Naturalmente lo stesso punto L (od I) può essere raggiunto anche partendo da K (o da H).

Per la diagnosi di un composto racemico basta la semplice constatazione di un simile punto, anche senza la determinazione quantitativa della composizione della soluzione corrispondente. Volendo invece individuare completamente il sistema e cioè conoscere le concentrazioni corrispondenti al punto L (ed I), si può procedere nel modo seguente che fu quello seguito da noi. Si preleva una porzione della soluzione, avendo cura che sia sempre presente, mentre questo si fa, una parte del solvente gelato ⁽¹⁾. La soluzione si porta a secco e si determina così la quantità totale di $d + l$ (o di $l + d$) contenuta in essa; il residuo si discioglie poi in un volume noto dello stesso o di un altro solvente e dal potere rotatorio osservato si calcola la quantità di d (o di l) presente in tale residuo. Si hanno così tutte le coordinate del punto L (od I).

Quando si formino cristalli misti pseudoracemici (fig. 1, II), si potranno ottenere partendo da uno dei tre punti I, L o M tanto innalzamenti che abbassamenti di temperatura (in generale si avranno piccole variazioni) ma non si giungerà ad alcun punto invariante. Il punto di congelamento e soprattutto il potere rotatorio andranno continuamente alterandosi per aggiunta di uno o dell'altro dei componenti.

Noi abbiamo sperimentato su due coppie di isomeri che riproducono i due casi delle figg. 2 e 3, e cioè sugli eteri dimetilici degli acidi diacetiltartrici fra i quali l'etere racemico è più solubile di quelli attivi e sui sali monoammonici degli acidi tartrici fra i quali al contrario il racemato è assai meno solubile dei tartrati. Abbiamo operato per la prima coppia su soluzioni in bromuro d'etilene ed in p-xilolo e per la seconda su soluzioni acquose.

I. — *Etere diacetiltartrico ed etere diacetilracemico in bromuro d'etilene.*

Gli eteri dimetilici degli acidi diacetil-d-tartrico e diacetilracemico furono preparati facendo agire il cloruro d'acetile sugli eteri corrispondenti degli acidi tartrico e racemico. Cristallizzati dall'etere fondevano rispettiva-

(1) Noi adoperavamo a tal uopo le pipette con filtro di cotone proposte da Meyerhoffer e Saunders (Zeitschr. f. physik. Ch., 28, 466, fig. 6 (1899).

mente a 104° e 84°. Adriani (1) ha già dimostrato che l'etere diacetilracemico, quantunque fonda più basso dei corrispondenti corpi attivi, è racemico alla temperatura di fusione.

Ecco ora le determinazioni dei criodrati singoli dei due corpi attivo ed inattivo:

Etere diacetiltartrico				Etere diacetilracemico			
N.	Concentrazioni su 100 gr. di solvente	Temperatura di congelamento	Osservazioni	N.	Concentrazioni su 100 gr. di solvente	Temperatura di congelamento	Osservazioni
1	0,00	10,10	—	8	0,00	10,10	—
2	2,08	9,20	—	9	2,01	9,25	—
3	3,40	8,69	—	10	3,24	8,77	—
4	4,17	8,43	—	11	4,79	8,20	—
5	4,72	8,20	—	12	6,21	7,73	—
6	5,96	7,74	soluz. soprasatura	13	7,34	7,34	—
7	(5,1)	8,01	criodrato	14	8,49	6,98	—
				15	(8,9)	6,86	criodrato

Partendo ora dalla soluzione N. 15 ed aggiungendo un eccesso dell'etere tartrico si arrivò al punto criodratico misto; la temperatura raggiunta fu di 6°,44 che non si alterò più per aggiunte successive. Alla stessa temperatura si arrivò partendo dalla soluzione N. 7 ed aggiungendo un eccesso dell'etere racemico.

Dalla soluzione criodratica così ottenuta si pipettarono gr. 19,8022 di liquido, che tirato a secco lasciò un residuo di gr. 1,9210 di etere tartrico + etere racemico. Questo residuo fu ridiscioltto in 25 ccm. di bromuro di etilene e si osservò il potere rotatorio in nn tubo di un decimetro di lunghezza. Si ebbe una rotazione: $\alpha_D = 0,39$. Il potere rotatorio specifico in questo solvente fu determinato da noi (2) ed è: $[\alpha]_D = 13,8$. Si deduce così la concentrazione della soluzione polarizzata = 2,16; cioè nel residuo si trovavano gr. 0,54 di etere destrogiro.

Si ha quindi per la composizione del liquido criodratico:

liquido prelevato	gr. 19,80
residuo	" 1,92
bromuro d'etilene	" 17,88
etere destrogiro	" 0,54
etere inattivo	" 1,38

(1) Zeitschr. f. physik. Ch., 33, 467 (1900).

(2) Per le determinazioni polarimetriche servì un ottimo polarimetro a penombra, a campo tripartito, di Schmidt e Haensch, di proprietà del Laboratorio di Chimica agraria.

Quindi su 100 parti di solvente:

3,02 di etere destrogiro + 7,72 di etere inattivo;
ossia: 6,88 " " + 3,86 " levogiro.

Si hanno quindi le seguenti coordinate dei punti fondamentali K, M e L:

	K	M	L
$d =$	5,10	4,45	6,88
$l =$	0,00	4,45	3,86
$t =$	8°,01	6°,86	6°,44

Dalle coordinate di K e di L si deducono quelle perfettamente simmetriche di H e di I.

Il composto studiato è quindi racemico anche nella zona di temperatura osservata; la figura che si ottiene corrisponde al tipo della fig. 2.

II. — *Etere diacetiltartrico e diacetilracemico in p-xilolo.*

Si operò esattamente come nel caso precedente. Il p-xilolo impiegato fondeva a 15°,3. I particolari numerici delle esperienze verranno pubblicati distesamente nella Gazzetta chimica. Si deducono da essi le seguenti coordinate pei punti fondamentali:

	K	M	L
$d =$	3,35	2,55	3,54
$l =$	0,00	2,55	2,13
$t =$	14°,80	14°,56	14°,50

Anche qui si ha dunque racemia corrispondente al tipo della fig. 2.

III. — *Racemato monoammonico e tartrato monoammonico in acqua.*

Anche i particolari di queste esperienze verranno pubblicate nella Gazzetta chimica.

Le coordinate dei punti fondamentali hanno i valori seguenti:

	K	M	L
$d =$	1,24	0,23	1,37
$l =$	0,00	0,23	0,18
$t =$	— 0°,36	— 0°,12	— 0°,39

Il racemato monoammonico esiste dunque indecomposto alle temperature sotto 0°; la figura che si ottiene dai numeri soprascritti corrisponde al tipo della fig. 3.

Fisiologia. — *Ricerche sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo. Le funzioni motrici dello stomaco. Dati anatomici e metodo di ricerca* ⁽¹⁾. Nota del dott. GILBERTO ROSSI, presentata dal Socio GIULIO FANO.

I. — *Introduzione.*

Già il Redi ⁽²⁾ e il Magalotti ⁽³⁾, sperimentando sullo stomaco muscolare di vari granivori, videro che esso poteva ridurre in frantumi perle di cristallo ed altri corpi duri e riconobbero l'importanza di quest'organo come strumento trituratore: il Reamur ⁽⁴⁾ nel 1752, istituì esperienze per provare che la disgregazione dei semi nello stomaco muscolare degli uccelli è dovuta alla contrazione delle masse muscolari e non all'azione dissolvente del succo gastrico; il primo studio metodico sulla digestione degli uccelli, è però quello dello Spallanzani ⁽⁵⁾, il quale mise in evidenza la potenza delle contrazioni dello stomaco muscolare, indagò il significato funzionale dei corpi duri (pietruzze, ecc.) che si trovano sempre nell'interno dell'organo, si occupò della cuticola come mezzo di protezione e studiò la resistenza di questa, servendosi di esperienze mirabili per semplicità ed esattezza.

Nell'indice bibliografico ho raccolto ciò che riguarda più direttamente gli argomenti da me studiati: mi limito qui a citare le ricerche del Doyon ⁽⁶⁾ che applicò il metodo grafico allo studio dei fenomeni meccanici

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisiologia dell'Istituto superiore di Firenze diretto dal Prof. G. Fano.

⁽²⁾ Redi. F., *Opere varie*. Napoli, Raillard, 1867. Esperienze intorno a diverse cose naturali, pp. 74-81.

⁽³⁾ Magalotti, *Saggio di naturali esperienze*. Citato da Redi.

⁽⁴⁾ Reamur (Ferchault de) R. A. (In) *Histoire et mémoires de l'Académie des sciences depuis son établissement en 1666 jusqu'en 1790*. Paris, 1752.

⁽⁵⁾ Spallanzani L., *Expériences sur la digestion de l'homme et de différentes espèces d'animaux*. Genève, chez Barthélemy Chirol, 1783, pp. 30-60.

⁽⁶⁾ Doyon M., *Contribution à l'étude des phénomènes mécaniques de la digestion gastrique chez les oiseaux*. Arch. de Physiol. normale et pathologique. 5^e série, vol. IV, pp. 869-878, 1894. — Brugnone, *Essai anatomique et physiologique sur la digestion dans les oiseaux*. Mémoires de l'Académie impériale des sciences, littérature et beaux arts de Turin pour 1805-1808. Sciences physiques et mathématiques. III, pp. 306-317. 1809. — Macgillivray, *Observations on the digestive organs of Birds*. Magasin of Zoology and Botany. Vol. I, pp. 125-130. Edinburg, 1837. — Garrod, *On the mechanism of the gizzard in Birds*. Proc. Zool. Soc. 1872. — Jobert, *Recherches pour servir à l'histoire de la digestion chez les oiseaux*. Comptes rendus de l'Ac. des Sc. T. 77, pp. 133-134. 1873.

dello stomaco degli uccelli, adoperando una sonda munita all'estremità di una piccola ampolla dilatabile comunicante con un tamburo del Marey: egli però non approfondì le sue indagini, che dovevano del resto servire solo di preparazione allo studio degli effetti della stimolazione del vago e del simpatico.

II. — *Dati anatomici.*

Lo stomaco risulta di una porzione ghiandolare e di una porzione muscolare differenziate da uno stesso sacco primitivo; la prima si è specialmente differenziata per esercitare la funzione di organo secretore; la seconda invece si è profondamente modificata per compiere l'ufficio di organo masticatore e triturratore.

Porzione ghiandolare. — È in diretta comunicazione con l'esofago; ha la forma di un ovoide molto allungato; il suo diametro longitudinale è di 4 o 5 cm. Le pareti sono formate dei seguenti strati: I. Involucro sieroso. II. Strato muscolare: a) esterno longitudinale; b) circolare; c) interno longitudinale. III. Uno strato connettivale che contiene le glandole composte. IV. La muscularis mucosae. V. La muccosa.

Porzione muscolare. — Ha forma ovoidale e irregolarmente biconvessa; è situata in direzione sagittale nella cavità addominale, in modo che le due faccie guardano una a destra e una a sinistra. Il margine tondeggiante dell'organo si rigonfia alle due estremità in due protuberanze, delle quali, quella craniale si continua gradatamente col margine dorsale ed è divisa da un solco profondo dal margine ventrale, mentre quella caudale si continua col margine ventrale ed è divisa dal dorsale da un solco simile al precedente (fig. 1). Lo stomaco ghiandolare si apre alla sommità del rigonfiamento craniale; l'apertura pilorica, poco discosto, nel solco che limita tale rigonfiamento; cosicchè la cavità dello stomaco muscolare forma un cul di sacco situato al di sotto delle due aperture. Per comprendere la forma dello stomaco muscolare serve assai bene lo studio di sezioni condotte in vario senso e rappresentate sulle figure seguenti; (fig. 2. 3. 4. 5) esse furono fatte in uno stomaco molto ripieno di cibo e congelato appena estratto dall'addome.

La forma della cavità non corrisponde alla forma esterna dello stomaco; della prima senza bisogno di alcuna descrizione, ci si può formare un concetto con un semplice sguardo alle figure 6 e 7 che ne rappresentano la forma in gesso vista di faccia e di profilo; le sue faccie corrispondono ai margini dello stomaco e i suoi margini alle faccie laterali di questo.

Nelle pareti dello stomaco si possono distinguere i seguenti strati:

I. Una avventizia con tutti i caratteri del tessuto tendineo. II. Uno strato muscolare trasverso, che costituisce la più gran parte della massa

dell'organo e il cui spessore varia moltissimo da regione a regione. III. Uno strato di cellule longitudinali. IV. La muccosa.

Il tessuto tendineo riveste le faccie laterali dello stomaco muscolare e ne lascia scoperti i suoi margini, esso è formato di fascetti che convergono



FIG. 1. — Stomaco ghiandolare e stomaco muscolare.

al centro delle due faccie in parola, ove formano uno strato poderoso aderente direttamente alla muccosa (fig. 3).

Lo strato muscolare, sottile in corrispondenza dei rigonfiamenti, diviene enormemente spesso in corrispondenza dei ventri muscolari (fig. 2). Della disposizione dei fascetti di cellule feci uno studio accurato servendomi di stomaci induriti in formalina, che sfibravo con piccole pinze, e di stomaci di pulcini sezionati in serie: le cellule muscolari sono raggruppate in fascetti, uniti a lor volta in foglietti paralleli disposti in forma di arcate molto ampie che, traversando tutto lo spessore dei ventri muscolari, si inseriscono al rivestimento tendineo. Simile è la disposizione dei fascetti nei rigonfiamenti, e la loro direzione, della quale mi risparmio la descrizione, é tracciata con linee bianche nella fig. 1. Nel rigonfiamento craniale vicino allo sbocco dello stomaco ghiandolare esistono anche fascetti con disposizione anulare.

Tralascio del tutto di descrivere la struttura e la disposizione della mucosa e della cuticola: accennerò solo ad alcune particolarità di quest'ultima, che sono in diretta relazione con l'argomento da me studiato. La cuticola è percorsa da una serie di solchi la direzione dei quali è in rapporto con quella dei fascetti di cellule muscolari; questi solchi sono diretti da un

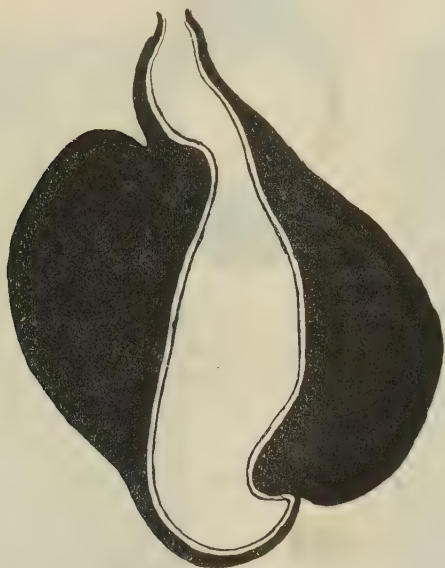


FIG. 2. — *Sezione sagittale mediana.* In essa si vede chiaramente come lo stomaco muscolare risulti di due segmenti ben distinti: uno dorsale e uno ventrale. Ciascuno di essi comincia a un'estremo dell'organo, formando le pareti delle protuberanze già descritte « *rigonfiamenti* » e ingrossandosi man mano, termina in un poderoso « *ventre muscolare* ». I due segmenti vengono, come si vede dalla figura, ad essere situati in senso inverso; la porzione sottile del segmento dorsale corrisponde all'estremo craniale dello stomaco, mentre il contrario avviene per il segmento ventrale.

estremo all'altro dello stomaco, sono più abbondanti e profondi in corrispondenza dei ventri muscolari, ma si continuano anche sulla cuticola che riveste i rigonfiamenti; la loro direzione è dunque perpendicolare a quella delle arcate muscolari. In tutti e due i rigonfiamenti esiste ancora una seconda serie di solchi i quali incrociano ad angolo retto quelli già descritti, che sta a indicare una maggiore complessità nelle contrazioni dei rigonfiamenti. Le indagini sulla funzione del ventriglio illustreranno questo fatto che ora mi contento di accennare soltanto. In corrispondenza dei centri tendinei, ove manca lo strato muscolare, mancano anche quasi del tutto le pieghe della cuticola. Nella fig. 6 si possono vedere le impronte dei solchi in parola.

(Non riporto la bibliografia che riguarda la morfologia dello stomaco dagli uccelli; essa si può trovare quasi tutta raccolta dall'Oppel ⁽¹⁾).



FIG. 3. — Sezione trasversa condotta alla metà circa dello stomaco muscolare.



FIG. 4. — Sezione condotta attraverso il rigonfiamento craniale e l'apertura pilorica.



FIG. 5. — Sezione condotta attraverso il rigonfiamento caudale.

III. — *Metodo di ricerca.*

Per istudiare le contrazioni dello stomaco mi sono servito, specialmente per la porzione ghiandolare, anche dell'apparecchio già descritto a proposito dell'ingluvie e sulla cui descrizione credo inutile tornare ⁽²⁾; i palloncini di gomma sono in questo caso assai più piccoli: del volume circa della punta di un dito mignolo; quelli che devono servire poi per esplorare la porzione muscolare dello stomaco devono avere le pareti molto resistenti per evitare le facili perforazioni da parte delle pietruzze sempre contenute nella cavità dell'organo. L'analisi del meccanismo della masticazione gastrica richiede però l'impiego di altri mezzi di indagini. Il più semplice sarebbe certo l'ispezione o la registrazione a addome aperto; il Reamur ⁽³⁾ infatti moltissime volte tentò il primo di questi metodi in molti uccelli granivori, ma riuscì una sola volta, in un cappone, a vedere qualche cosa: egli descrive dei cordoni carnosì che scorrevano lentamente come onde, da un'estremità al-

⁽¹⁾ Oppel A., *Lehrbuch der vergleichenden mikroskopischen Anatomie der Wirbeltiere*, B. I, s. 150-170, 185-193. Jena, Verlag von Gustav Fischer, 1896-97).

⁽²⁾ G. Rossi, *Ricerche sulla meccanica dell'apparato digerente del pollo. Le funzioni motrici dell'ingluvie*. Rend. della R. Acc. dei Lincei, 2° sem. 1904, pag. 120.

⁽³⁾ Reamur (Ferchault de) (In) *Histoire et mémoires de l'Académie des sciences depuis son établissement en 1666 jusqu'en 1790*, Paris 1752.

l'altra del ventriglio; nè più d'una volta lo Spallanzani ⁽¹⁾ riuscì a sorprendere lo stomaco muscolare in attività e disgraziatamente la descrizione che egli dà del fenomeno è troppo incompleta. Egli vide da una piccola apertura fatta nelle pareti addominali di una gallina d'india, tenuta a digiuno, che, dopo che l'animale ebbe ingerito delle nocciuole, lo stomaco muscolare si gonfiava e si sgonfiava alternativamente. Io, meno fortunato, nei moltissimi

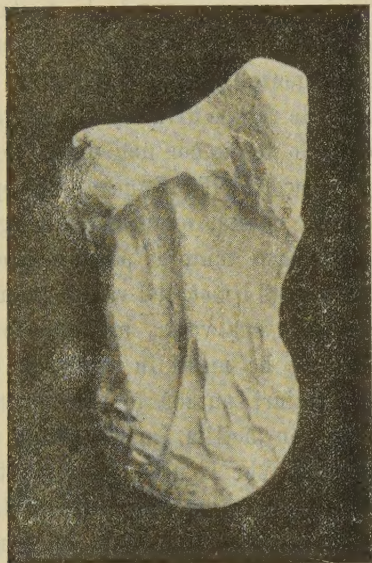


FIG. 6. — Forma in gesso della cavità dello stomaco muscolare vista dalla faccia ventrale.



FIG. 7. — La stessa vista dal suo margine sinistro.

tentativi fatti, appena aperte le pareti addominali sempre trovai lo stomaco muscolare, che prima si contraeva potentemente, divenuto flaccido e inerte; nè stimolandolo nelle più svariate maniere, nè tenendolo in una camera umida e riscaldabile, riuscii a farlo tornare in attività. Fui costretto perciò, a registrare i cambiamenti di forma della porzione muscolare dello stomaco attraverso le pareti addominali, approfittando della loro sottigliezza. Fissato il pollo, che deve essere giovine e magro, perchè le pareti addominali sieno sottili, in posizione eretta per mezzo di uno speciale e adatto apparecchio di contenzione, lo tengo perfettamente immobile con il solito mezzo della fiammella oscillante, già descritto a proposito delle esperienze sull'ingluvie.

⁽¹⁾ Spallanzani L., *Expériences sur la digestion de l'homme et de différentes espèces d'animaux*. Genève chez Barthélemy Chirol, 1783, pp. 34.

Applico allora due timpani trasmettitori in comunicazione con un apparecchio registratore del Marey, sull'addome, in corrispondenza dello stomaco muscolare e registro in un cilindro girante i movimenti contrattori di questo organo. Ho così potuto studiare il decorso della funzione meccanica; un altro sistema di registrazione esterna ho adoperato poi per scrivere minutamente i cambiamenti di forma dell'organo che succedono durante ogni singolo atto contrattorio. A un grosso gallo molto robusto e molto docile, che ha servito per numerose esperienze, asporto la parte più bassa dello sterno e la maggior parte delle masse muscolari che ad esso si inseriscono; quando la ferita è rimarginata, tutto lo stomaco muscolare resta così coperto soltanto da parti molli e sottili, e l'animale è pronto per l'esperienza. Fissatolo allora in un lettuccio a doccia con il dorso volto in basso e le zampe divaricate e piegate sul ventre, stiro un po' in basso lo stomaco, e lo fermo con una pinza appositamente costruita che stringe leggermente le pareti dell'addome al di sopra della porzione muscolare. L'organo libero nella cavità, quantunque leggermente stirato in basso, risalta benissimo all'esterno, tanto da potervi appoggiare alcune leve che registrano contemporaneamente i moti dei vari segmenti.

L'esame fatto con lo schermo flourescopico a sua volta, ha confermato i fatti dimostrati con i mezzi suaccennati e ne ha messi in evidenza dei nuovi. Questo esame dà risultati abbastanza chiari purchè lo stomaco non contenga pietruzze, inconveniente che si evita con facilità, impedendo, a cominciare da qualche giorno prima dell'esperienza, che il pollo ingerisca tali corpi; se si ha una tale avvertenza, nello stomaco muscolare visto di lato si distinguono bene due masse scure che corrispondono al profilo dei ventri muscolari, e una parte più trasparente che corrisponde ai rigonfiamenti e ai centri tendinei.

I numerosi tentativi fatti per istudiare le contrazioni dell'organo intiero asportato dall'organismo, hanno avuto sempre esito negativo; qualche risultato ebbi invece con striscioline di tessuto muscolare tolte dai vari segmenti del ventriglio, tese entro una camera umida e riscaldata, che trasmettevano i loro movimenti a una leva scrivente.

Lo studio della stratificazione che gli alimenti ingeriti successivamente, assumono, non si può fare nello stomaco muscolare col metodo di Grützner che adoperai per l'ingluvie; anzitutto nell'ingluvie, dove prima si soffermano, gli alimenti subiscono modificazioni nella disposizione degli strati che impediscono di giudicare poi con sicurezza ciò che avviene più in basso; poi, nello stomaco i materiali sono rimescolati tanto profondamente e compressi in maniera che le materie poltigliose si uniscono e si fondono, tanto da non essere più possibile alcuna distinzione. Ciò mi ha costretto a ricorrere a una tecnica modificata: con una sonda introduco nello stomaco ghiandolare una cinquantina di pallini da caccia di un dato calibro, qualche minuto dopo lo stesso numero, di un calibro differente; uccidendo l'animale dopo un

tempo più o meno lungo, osservo la posizione assunta da questi corpi nel ventriglio.

Infine studiai la forma e la direzione delle impronte che le pietruzze contenute nello stomaco muscolare lasciano in un corpo più molle quali una verga di piombo ben levigata. Questi i metodi principali di studio adoperati; di altri particolari verrò parlando nel corso della esposizione delle esperienze.

V. C.

